

Sugárzó foszforizotópot tartalmazó foszforműtrágyák előállítására alkalmas eljárások ismertetése

A radioaktív foszfort tartalmazó műtrágyák előállítására két módszer áll rendelkezésre: 1. a kész termék besugárzása atommáglában vagy ciklotronban, 2. kémiai eljárás.

A neutron besugárzással történő aktiválásnak hátránya, hogy nem csak radioaktív foszfor képződik. Ha ilyen módszerrel pl. nyersfoszfátot aktiválunk, a P^{32} mellett nagymennyiségű sugárzó Ca^{45} és Na^{24} is képződik és kisebb mennyiségben más radioaktív elemek. A Ca^{45} és Na^{24} a P^{32} -höz hasonlóan β -sugárzók. A felezési idők különbözősége a relatív aktivitások időbeli változását eredményezi. Leghamarabb a Na^{24} aktivitása szűnik meg, felezési ideje 14,8 óra, míg a Ca aktivitása egy bizonyos idő múlva túlsúlyba kerül, mivel felezési ideje a foszforénál jóval nagyobb, 152 nap. Ezek a körülmények komplikálják a foszfor aktivitásának mérését. Mindezekről eltekintve találkozunk az aktiválás ilyen módszerével is és radioaktív szuperfoszfátot is előállítanak neutron besugárzással aktivált nyersfoszfátból. Mintán az ilyen készítményekben a kalcium is aktiválva van, a kalcium vizsgálatára is felhasználják.

A növények foszfor felvételének vizsgálatában találkozunk a P^{32} -vel jelzett tiszta kalcium foszfát készítményekkel is. Ilyenek a primér, szekunder, terciér kalcium foszfátok és a hidraxilapatit. A preparátumok készítésénél kiindulási anyagként általában foszforsavat használnak, melybe radioaktív foszforsavat kevernek.

Végül a radioaktív foszfát trágyák között a radioaktív thomasfoszfát [1] is szerepel a növények foszforfelvételének vizsgálatában. A jelzett thomasfoszfát úgy készül, hogy a konverterben levő vasolvadékhhoz adják a radioaktív foszfort, amely így a vasolvadékból levő nem radioaktív foszforral együtt és azonos kötésben a thomasz salakba kerül. Előállítása azonban veszélyessége folytán korlátozott mértékű.

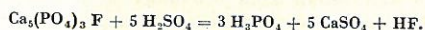
Minket a radioaktív műtrágyák kémiai előállításának módszere érdekel, elsősorban a szuperfoszfát és dikalcium foszfát készítése, ami laboratóriumi körülmények között könnyen elvégezhető.

A jelzett szuperfoszfát laboratóriumi előállítása ugyanúgy történik, mint az ipari előállítás, a nyersfoszfát kénsavas feltárással. Tekintettel azonban arra, hogy sugárzó anyag előállításáról van szó, bizonyos szempontokat figyelembe kell venni és a preparatív eljárás előzetes tanulmányozása szükséges.

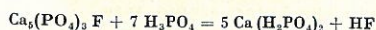
A radioaktív szuperfoszfát készítéséhez legcélszerűbb radioaktív foszforsavat használni akként, hogy a kívánt aktivitású szuperfoszfát

előállításához szükséges számított mennyiségű radioaktív foszforsavat a nyersfoszfát feltáráshoz szükséges kénsavba keverjük.

A természetes nyersfoszfátok feltárási reakciója ugyanis két szakaszban folyik. A kénsav az első szakaszban a nyersfoszfát szemcséinek felületét támadja meg, ebben a folyamatban először szabad foszforsav keletkezik a következő egyenlet szerint:



A képződött foszforsav ezután a fel nem tárt nyersfoszfáttal reagál és az alábbi egyenlet szerint primérkalciumfoszfát keletkezik:



A feltárási kénsavba adott kis mennyiségű radioaktív foszforsav így a feltárásnál képződő foszforsavhoz kerül és megtörténik a képződő szuperfoszfát jelölése.

A P^{32} -vel jelzett szuperfoszfát készítésénél arra kell törekednünk, hogy az eljárás gyors legyen és 24 órán belül felhasználásra alkalmas műtrágyát nyerjünk egyrészt azért, hogy a 14,3 nap felezési idejű P^{32} vesztesége minél kisebb legyen, másrészt, hogy a sugárzó anyaggal való dolgozás idejét minél jobban lerövidítsük. Törekednünk kell arra, hogy finomszemcsés omlós terméket kapjunk, amelynek meg legyen a gyenge nyirkossága, a kezeléskor a porzás veszélyének elkerülése céljából.

Mindezek figyelembevételével, előzetes kísérleteket végeztem Rafter [4] dolgozata alapján a kolafoszfát kénsavas feltárással. A dolgot nem minden körülményre kiterjedően közli a preparatív eljárást, így az első próbálkozásoknál tapasztaltam már, hogy a nyert termék nehezen szárad, sokáig pépszerű marad, száradás után pedig kemény rögöket képez. Ez igazolja azt, amire irodalmi adat is utal [3], hogy a nyersfoszfát és foszforsav közötti reakció, fokozatosan csökkenő sebességgel megy végbe, a nyersfoszfát teljes feltárási igen elhúzódhat, ami abban nyilvánul meg, hogy a reakciós termék a szabad foszforsav tartalomtól pépszerű marad, nehezen szárad. Ennek elkerülése pedig a radioaktív szuperfoszfát készítésénél különösen fontos.

Tapasztalataim szerint a preparatív eljárásnál a következőkre kell nagy gondot fordítanunk, hogy megfelelő terméket nyerjünk. 1. A nyersfoszfát finom őrlemény legyen, felhasználás előtt megfelelő finomságú (0,2 mm) szitán át kell szitálni. 2. A reakciós elegyet intenzíven kell keverni. 3. A kénsav mennyiségét megfelelő koncentrációban kell alkalmazni

Preparatív eljárások

A nyersfoszfát előállításához kólafoszfát örleményt használtam. Bár az örlemény elég finomnak látszott, mégis szükséges volt 0,2 mm-es szitán átszítani.

Foszfor tartalmát Sarudi [5] szerint, citrátos eljárással, kénsav-salétromsavas feltárásból, a kalciumot pedig sósavas feltárásból határoztam meg. Az elemzés adatai.

$$\begin{aligned} \text{P}_2\text{O}_5 &= 39,77\% \\ \text{CaO} &= 32,17\% \end{aligned}$$

A szítálatlan kóla örlemény kénsavas feltárást a kénsav koncentráció megfelelő megválasztásával is lehet szabályozni. Erre nézve a következő megfigyeléseim vannak:

100 g szítálatlan kóla foszfát, 40 ml 78%-os kénsav elegyével feltárva pépszerű marad; hosszabb állás után szárad meg.

100 g szítálatlan kóla 45 ml 72,5%-os kénsav elegyével feltárva hasonlóképpen lassan száradó terméket ad, átmenetileg pépszerű.

100 g szítálatlan kóla, 75 ml 51%-os kénsav elegyével feltárva, gyorsan száradó terméket ad, a pépszerű állapot elmarad.

Az így készült preparátum elemzési adatai:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O} &= 9,91\% \\ \text{citromsavban oldható} \dots \text{P}_2\text{O}_5 &= 16,81\% \\ \text{vízben oldható} \dots \text{P}_2\text{O}_5 &= 15,86\% \end{aligned}$$

A citromsavban és vízben oldható P_2O_5 tartalom éppen a határán van annak, ami a szuperfoszfát szabványban előírtnak megfelel.

Legrövidebb idő alatt az alábbi eljárás szerint jutunk a megfelelő minőségű szuperfoszfát készítményhez.

20 g szítált kólalapot 11-12 ml 62,5%-os kénsavba szórunk. Az elegyet kb. 5 percig intenzíven keverjük, majd 2 órán át 60-70°-os vízfürdőn tartjuk és 1/2 óráig még a vízfürdőn kevergetjük. 2 óra múlva már omlós anyaggá alakul, amelyet éjszakán át 65°-os szárítószekrénybe teszünk. Kitermelés 32,6 g. Elemzési adatai:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O} &= 5,33\% \\ \text{citromsavban} \\ \text{oldható} \dots \text{P}_2\text{O}_5 &= 18,34\% \\ \text{vízben oldható} \dots \text{P}_2\text{O}_5 &= 17,90\% \\ \text{összes} \dots \text{P}_2\text{O}_5 &= 24,59\% \end{aligned}$$

Tapasztalataim szerint a szemcsenagyság igen lényeges a feltárási időbeli lefolyása szempontjából, tehát a kólalapot megfelelő finomságú szitán át kell szitálni, ezenkívül a reakciós elegy intenzív keveréséről gondoskodni kell.

Hendricks és Dean [2] a radioaktív szuperfoszfát előállításának egy más módját közli, amely azonban kevésbé látszik alkalmasnak, mivel a feltáráshoz 72 órát ír elő és ezután még 24 óráig szárítja 60°-on. A feltáráshoz

használt kénsav is nagyobb mennyiségű, talán ezért alkalmaz a készítésnél kvarcot töltőanyagként. Az aktiválás nem radioaktív foszforsavval, hanem radioaktív primer káliumfoszfáttal történik, amelyet hasonlóképpen a feltáráshoz használt kénsavban old fel.

Dikalcium-foszfát készítése

A dikalciumfoszfátot ugyancsak Rafter említett dolgozatában leírt eljárás szerint készítettem, a szuperfoszfát átalakításával akként, hogy a szuperfoszfát primérekalcium foszfátját a számított mennyiségű kalciumhidroxiddal szekunder foszfáttá alakítjuk:

30 g szuperfoszfát átalakításához 2,9 g CaO és 30 ml 60°-os víz szükséges. Az eljárás a következő: 30 g szuperfoszfáthoz annyi vizet adunk, hogy pép képződjék. A CaO-t 10 ml vízben megoltjuk, majd a megmaradt vizet hozzáadjuk és jól elkeverjük. Az így elkészített mésztejet állandó keverés közben, lassan a szuperfoszfáthoz adagoljuk. A reakciót melegedés kíséri. A reakciós elegy a mésztej egyrészenek hozzáadása után eleinte kissé keményedik, majd a teljes mennyiségű mésztej hozzáadása után folyós lesz. Néhány óráig vízfürdőn tartva megszárad. A termék csaknem fehér por. Kitermelés 31,22 g. Elemzési adatai:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O} &= 2,43\% \\ \text{citromsavban} \\ \text{oldható} \dots \text{P}_2\text{O}_5 &= 15,80\% \\ \text{vízben oldható} \dots \text{P}_2\text{O}_5 &= 1,40\% \end{aligned}$$

A készítmény hátránya, hogy könnyen túlszárad és porzik. Ezért Rafter porlekötőanyagként etilenglikolt ad a mésztej adagolásakor a reakciós elegyhez, ami egyúttal a reakciós elegy erős habzását is megakadályozza, bár ez utóbbit a preparátum készítésénél nem tapasztaltam, lehetséges azért mivel jóval kisebb mennyiséggel dolgoztam mint Rafter. Az etilenglikol a gyors kiszáradást megakadályozza. Rafter ilyen módon kezelt készítményének nedvességtartalma 24 órás 70°-on végzett szárítás után 17,8%.

TÖRÖK LÁSZLÓ

Érkezett: 1955. október 10.

Irodalom

- [1] Gericke, S.: Die Phosphorsäure. 14. 199. 1954.
- [2] Hendricks, S. B. & Dean, L. A.: Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 12. 98. 1947.
- [3] Jegorov, A. P., Seresevszkij, J. V.: Szerzetlen vegyipari technológia. Tankönyvkiadó. Budapest. 1952.
- [4] Rafter, T. A., Baigent, K. N., McCabe, W. J. & Ritchie, W. J.: N. Z. J. Sci. Tech. 34. 213. 1952.
- [5] Sarudi, J.: Szerzetlen mennyiségi analízis. Szeged. 1947.